

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-13951

(43)公開日 平成5年(1993)1月22日

(51)IntCl.⁵

H 0 5 K 3/38

H 0 1 L 23/12

23/14

識別記号

A 7011-4E

7352-4M

7352-4M

F I

H 0 1 L 23/ 12

23/ 14

L

R

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平3-188190

(22)出願日

平成3年(1991)7月2日

(71)出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72)発明者 福武 素直

岡山県岡山市長岡356-1

(72)発明者 大橋 和彦

岡山県赤磐郡山陽町桜が丘西4-13-22

(72)発明者 和仁 崇行

岡山県岡山市赤田211-1

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子回路基板及び半導体チップキャリア用シート

(57)【要約】

【目的】 金属めっき層を有する多孔質フッ素樹脂シートを絶縁板として用いる電子回路又はICチップキャリア用シートにおいて、その金属めっき層と多孔質フッ素樹脂シート間の接着力の向上。

【構成】 多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含み、該シート表面に金属めっき層を有する電子回路基板において、該金属めっき層は、該シートに対し、そのシート表面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする電子回路基板。多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含み、該シート表面に金属めっき層からなる回路パターンを有する半導体チップキャリア用シートにおいて、該金属めっき層は、該シートに対し、そのシート表面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする半導体チップキャリア用シート。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含み、該シート表面に金属めっき層を有する電子回路基板において、該金属めっき層は、該シートに対し、そのシート表面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする電子回路基板。

【請求項2】 該シートがセラミックス基板上に積層されている請求項1の基板。

【請求項3】 該シートが柔軟な樹脂フィルム上に形成され、全体がフレキシブルに形成されている請求項1の基板。

【請求項4】 該基板が内壁面に金属めっき層を有するスルーホールを有し、該金属めっき層は、該内壁面に対し、その内壁面に付着結合された親水性高分子を介して接着している請求項1～3のいずれかの基板。

【請求項5】 該シート表面に形成された金属めっき層が回路パターンを形成する請求項1～4のいずれかの基板。

【請求項6】 多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含むとともに、内壁面に金属めっき層を有するスルーホールを有する電子回路基板において、該金属めっき層は、該内壁面に対し、その内壁面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする電子回路基板。

【請求項7】 該シートがセラミックス基板上に積層されている請求項6の基板。

【請求項8】 該シートが熱可塑性樹脂フィルム上に形成され、全体がフレキシブルに形成されている請求項6の基板。

【請求項9】 該シート表面に金属めっき層からなる回路パターンが形成されている請求項6～7のいずれかの基板。

【請求項10】 多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含み、該シート表面に金属めっき層からなる回路パターンを有する半導体チップキャリアー用シートにおいて、該金属めっき層は、該シートに対し、そのシート表面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする半導体チップキャリアー用シート。

【請求項11】 内壁面に金属めっき層を有するスルーホールを有し、該金属めっき層は、該内壁面に対し、その内壁面に付着結合された親水性高分子を介して接着している請求項9の半導体チップキャリアー用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子回路基板及び半導体チップキャリアー用シートに関するものである。

【0002】

【従来技術及びその問題点】多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層とした電子回路基板は、フレキシブル基板を含め、種々知られている。このような基板においては、そ

2

の多孔質フッ素樹脂シートに対し、いかにして密着力の強い金属めっき層を形成するかに大きな問題があり、従来、種々の方法が提案されている。例えば、スルーホールを有する基板において、金属めっき層とスルーホール内壁との接着力を高める為に、例えば特開昭59-72472号、60-225750号公報に示されているように、スルーホール内壁面をアルカリ金属でエッチングしてカーボンを露出させ、パラジウム塩などのめっき触媒を分散したのち導体金属を化学めっきする方法が提案されている。しかし、これらの方法では、スルーホール内壁面とめっき金属との接着力は未だ充分ではなく、スルーホール内部でのめっき金属の剥離や、金属めっき層が破断するバレルクラックなどの不良が生じている。また、カーボンを露出させることにより、高周波における電気特性が悪化するという欠点もある。また、多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含む電子回路基板及び他の製品において、そのシート表面に金属めっき層を形成する場合にも、同様に、そのシート表面と金属めっき層との接着強度が未だ充分ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に見られる前記問題を解決し、多孔質フッ素樹脂より成る絶縁層と金属めっき層との接着力の高められた製品を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、多孔質フッ素樹脂シートに対し、親水性高分子を介して金属めっき処理を施す時には、そのシートとめっき金属との接着力が著しく向上し、めっき金属の剥離や、バレルクラック等の不都合を生じない高品質、高信頼性の製品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含み、該シート表面に金属めっき層を有する電子回路基板において、該金属めっき層は、該シートに対し、そのシート表面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする電子回路基板が提供される。また、本発明によれば、多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含むとともに、内壁面に金属めっき層を有するスルーホールを有する電子回路基板において、該金属めっき層は、該内壁面に対し、その内壁面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする電子回路基板が提供される。さらに、本発明によれば、多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として含み、該シート表面に金属めっき層からなる回路パターンを有する半導体チップキャリアー用シートにおいて、該金属めっき層は、該シートに対し、そのシート表面に付着結合された親水性高分子を介して接着していることを特徴とする半導体チップキャリアー用シートが提供される。本発明における基板や半導体チップキャリアー用（以下、これらを単に

(3)

3

製品とも言う)において用いられる多孔質フッ素樹脂シートは従来公知であり、このものは、平均細孔直径が100 μ m以下の連続した微細孔(透孔)を有する。この場合、その細孔を形成させる手段としては、延伸や拡張、発泡、抽出等が採用される。また、フッ素樹脂の種類としては、ポリテトラフルオロエチレンの他、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。本発明においては、多孔質ポリテトラフルオロエチレン、特に延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレンの使用が好ましい。

【0005】本発明で絶縁層として好ましく用いる多孔質フッ素樹脂シートは、ポリテトラフルオロエチレンの延伸物からなり、平均細孔直径:100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下、空孔率:15~95%、好ましくは50~95%を有するものである。このようなシートについては、特公昭56-45773号、特公昭56-17216号、米国特許第4187390号に詳述されている。本発明の製品は、絶縁層として1つ又は複数の多孔質フッ素樹脂シートを含み、かつその少なくとも1つの多孔質フッ素樹脂シートには、そのシート表面や、そのシートに形成されたスルーホールの内壁面にめっき金属を接着させたものであるが、そのめっき金属は、シートに付着結合された親水性高分子介してシート表面や、シートのスルーホール内壁面に接着していることを特徴とするものである。即ち、本発明では、多孔質フッ素樹脂シートに対する金属めっき層の形成は、そのシートに親水性高分子を付着結合させた後、常法により化学めっき処理することによって行われる。以下において、多孔質フッ素樹脂シートに対する親水性高分子の付着結合法及び金属めっき処理について詳述する。

【0006】本発明において多孔質フッ素樹脂シート

(以下、単にシートとも言う)に付着結合させる親水性高分子としては、親水基を有する各種のポリマーを用いることができる。この場合、親水基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、シアノ基、ピロリドン基、イソシアネート基、イミダゾール基、リン酸基、N-置換されていてもよいアミド基、N-置換され

4

ていてもよいアミノ基、スルホンアミド基等を挙げることができる。また、またそれらの親水基の活性水素には、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシドが付加反応されていてもよい。

【0007】親水性高分子は、水溶性を有していてもよいが、この場合には、シートに付着結合させた高分子を化学めっき工程まで十分に保持させることが困難になり、化学めっきのため予備処理工程でその高分子の溶出が起り、そのシート表面部の細孔内表面を十分な親水性に保持させることができなくなるおそれがある。従って、本発明では、親水性高分子としては、有機溶媒には可溶性を示し、水又は水溶液に対しては、幾分の可溶性を示すもの、好ましくは実質的に水不溶性を示すものの使用が好ましい。

【0008】親水性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリロニトリル、ポリビニルスルホン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、でん粉、カルボキシルメチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸ソーダ、グルテン、コラーゲン、カゼイン等の親水性を有する各種の合成及び天然高分子が使用可能であるが、特にシートに対する付着結合性の点から、含フッ素親水性高分子の使用が有利である。このような含フッ素親水性高分子は、フッ素含有エチレン性不飽和モノマーと、フッ素を含まない親水基含有ビニルモノマーを共重合化させることにより得ることができる。フッ素含有モノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、モノクロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

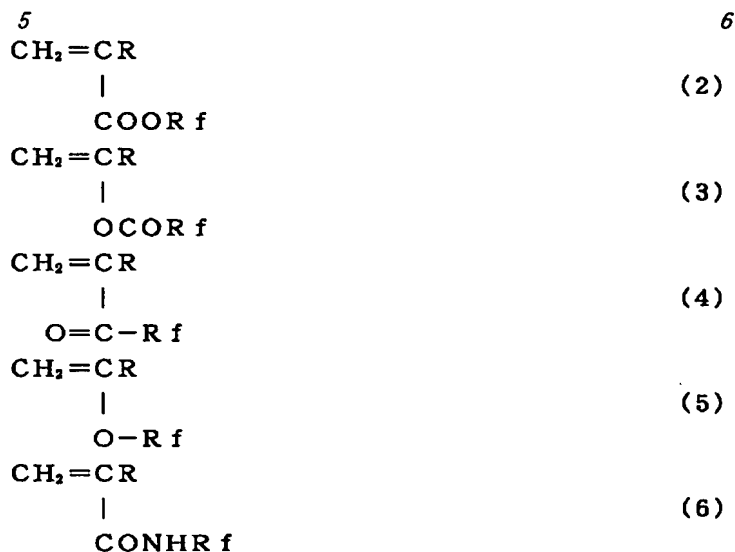
【0009】好ましいフッ素含有モノマーは、次の一般式で示すことができる。



前記式中、Zはフッ素又は水素を示し、X及びYは水素、フッ素、塩素及びトリフルオロメチル(-CF₃)の中から選ばれる。

【0010】また、他の好ましいフッ素含有モノマーは、次の一般式で示すことができる。

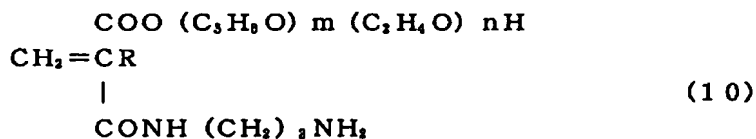
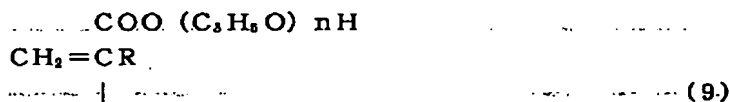
(4)



前記式において、Rは水素、フッ素、メチル基、エチル基、トリフルオルメチル基(CF₃)又はペンタフルオルエチル(C₂F₅)である。Rfは炭素数4～21のパーフルオロアルキル基を示す。

【0011】一方、親水基含有モノマーとしては、前記した各種の親水基を有するビニルモノマー及びそれらの親水基の活性水素にアルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させたモノ*

*マーも好適のものである。酢酸ビニルのように、共重合化後、加水分解することにより親水基含有コポリマーを与えるものも使用される。親水性モノマーの具体例としては、ビニルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸のような不飽和カルボン酸の他、以下に示す如きアクリル酸やメタクリル酸のアルキレンオキシド付加体が挙げられる。



前記式中、Rは水素又はメチル基であり、n及びmは1以上の整数である。含フッ素モノマー及び親水基含有モノマーはいずれも一種又は二種以上であってもよい。また、前記含フッ素モノマーと親水基含有モノマーには、必要に応じ、さらに、他のビニルモノマー、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステル、トリメチロールプロパンの如き多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル等を併用することができる。

【0012】本発明で好ましい親水性高分子として用いられるビニアルコールとフッ素含有モノマーとのコポリマーは、ビニルアセテートとフッ素含有モノマーとのコポリマーをケン化し、コポリマーに含まれるアセテート基をヒドロキシル基に変換することにより得ることができる。この場合、コポリマーに含有されるアセテート基は、必ずしもその全てをヒドロキシル基に変換させる必

要はなく、アセテート基のヒドロキシル基への変換はコポリマーが親水性を有する程度まで行えばよい。本発明において好ましく使用される含フッ素親水性コポリマーのフッ素含有率量は、重量基準で、通常2%～60%、好ましくは10%～60%、更に好ましくは20%～60%である。含フッ素親水性コポリマーのフッ素含有率が多すぎると、耐熱性は良くなるもののポリマーの親水性が低下する。一方、フッ素含有率が少なすぎると含フッ素親水性コポリマーのシートに対する接着性が小さくなり、耐熱性も小さくなる。本発明で好ましく用いる含フッ素親水性コポリマーにおいて、その親水基当量は、一般に、45～700、好ましくは60～500、更に好ましくは60～450である。この親水基当量が45未満の場合、含フッ素親水性コポリマーの溶解度が非常に大きくなり、そのコポリマーは水でシートから溶出さ

(5)

7

れやすくなり、一方、親水基当量が700より大きくなると親水性が小さくなりすぎて、シートの親水性化を達成できなくなる。

【0013】表1～表2にいくつかのコポリマーについて、そのコポリマー中の含フッ素モノマー単位のモル%、フッ素重量% (F-wt%) 及び親水基当量 (Eq-W) を示す。VOHはビニルアルコールである。

【0014】なお、本明細書における親水基当量 (Eq-W) とは、コポリマーの分子量を、親水基の数で割った値である。以下に示した親水基当量は、次式により算

* 出される。

8

$$Eq-W = \frac{A \cdot x + B \cdot y}{y}$$

式中、A・xは、含フッ素モノマーの分子量にそのモル数xをかけた値であり、一方、B・yは親水基含有モノマーの分子量にそのモル数yをかけた値である。

【0015】

【表1】

コポリマー	コポリマー中のモル比	コポリマー中の含フッ素モノマー単位のモル%	F-wt%	Eq-W
$(CF_2=CF_2)_x / (VOH)_y$				
	X=1, Y=40	2.4	4.2	45.5
	1, 30	3.2	5.5	46.4
	1, 20	4.8	7.9	48.0
	1, 10	9.1	14.3	53
	1, 4	20	27.5	68
	1, 1	50	53.1	143
	10, 1	91	72.8	1043
$(CF_2=CFH)_x / (VOH)_y$				
	X=1, Y=40	2.4	2.1	44.6
	1, 30	3.2	2.8	45.2
	1, 20	4.8	4.1	46.2
	1, 10	9.1	7.5	49
	1, 4	20	—	—
	1, 1	50	33.6	107
	10, 1	91	55.6	683
$(CFH=CH_2)_x / (VOH)_y$				
	X=1, Y=40	2.4	1.1	44.2
	1, 30	3.2	1.4	45.6
	1, 20	4.8	2.1	45.3
	1, 10	9.1	4.0	47.6
	1, 4	20	—	—
	1, 1	50	21.3	89
	10, 1	91	37.8	503

【0016】

※ ※ 【表2】

コポリマー	コポリマー中のモル比	コポリマー中の含フッ素モノマー単位のモル%	F-wt%	Eq-W
$(CF_2=CFCl)_x / (VOH)_y$				
	X=1, Y=40	2.4	3.1	46.0
	1, 30	3.2	4.0	46.9
	1, 20	4.8	5.8	48.9
	1, 10	9.1	10.4	54.6
	1, 4	20	—	—
	1, 1	50	35.8	159
	10, 1	91	47.2	1208
$(CF_2=CCl_2)_x / (VOH)_y$				

(6)

9		10		
X=1, Y=40		2.4	2.0	46.6
1,	30	3.2	2.7	47.7
1,	20	4.8	3.8	50.0
1,	10	9.1	6.7	57
1,	4	20	—	—
1,	1	50	20.8	183
10,	1	91	26.3	1442
(CF ₂ =CF(CF ₃ ■)x/(VOH)y				
X=1, Y=40		2.4	6.1	46.8
1,	30	3.2	7.9	48.0
1,	20	4.8	11.3	50.5
1,	10	9.1	19.6	58
1,	4	20	—	—
1,	1	50	59.0	193
10,	1	91	73.9	1543

【0017】シートの表面部に親水性高分子を付着結合させるためには、例えば含フッ素親水性コポリマーを、アルコール、ケトン、エステル、アミドあるいは炭化水素のような有機溶媒中に溶解し、その溶液中にシートを浸漬するか、あるいはその溶液をスプレー又はローラーを用いたコーティング法によりシートにその溶液を含浸させた後、乾燥させる。このようにして、親水性高分子材料が内表面に付着し、水が微細孔内に浸入することが可能となる。シートに対する親水性高分子の付着量は、シートの親水性を高めるのに十分な量であればよく、使用するシートの多孔性等により変化するが、通常、最終生成物の重量に対して、1.5～10重量%、好ましくは2～6重量%である。

【0018】また、親水性多孔質フッ素樹脂シートは、これに含フッ素モノマーと親水基に変換可能な酢酸ビニルのような疎水性モノマーからなるコポリマーの有機溶媒溶液を含浸させ、シートを乾燥し、次いでそのアセテート基の少なくとも一部を親水基に変換することにより製造することもできる。

【0019】前記のようにして形成される親水性多孔質フッ素樹脂シートは、親水性高分子がシート表面部の細孔内表面に膜状又は粒子状に結合している構造を有する。これによりそのシート表面部の細孔内には水及び各種の水溶液が浸入し、透過できるようになる。親水性高分子の親水基当量を適度な範囲に規定し、高分子の水に対する溶解性をコントロールすることにより、高分子そのもののシートからの溶離を防ぐことができる。含フッ素親水性コポリマーの多孔質フッ素樹脂シートへの付着結合力は、他の親水性高分子に比較して、そのコポリマー中のフッ素原子の作用によって強力なものとなり、その耐久性も安定した状態で長期間にわたって維持される。

【0020】前記のようにして得られた親水性多孔質フッ素樹脂シート（以下、親水化シートとも言う）に化学めっき用の予備処理を施した後、化学めっき処理を行うことによって、そのシートに金属めっき層を形成するこ

とができる。これらの予備処理及び化学めっき処理の各工程は、従来公知の方法に従って行えばよい。即ち、予備処理工程においては、シートの細孔内表面に、化学めっきの触媒となる貴金属を付着させる。貴金属としては、パラジウムや、白金、金等が用いられるが、好ましくはパラジウムである。この貴金属の付着方法としては、例えば、材料を塩化スズ（I I）の水溶液に浸漬した後、水洗し、塩化パラジウム水溶液に浸漬し、次いで水洗する方法を採用することができる。このような化学めっき用の予備処理はよく知られている技術である。

【0021】次に、前記のようにして化学めっき用の予備処理を行ったシートは、これを化学めっき液中に浸漬して化学めっき処理を施す。化学めっき液は、一般的には、金属、還元剤、錯化剤、緩衝剤、安定剤等を含む。この場合、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素ナトリウム、アミノボラン、ホルマリン、ヒドラジン等が採用され、錯化剤や緩衝剤としては、ギ酸、酢酸、コハク酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリシン、エチレンジアミン、EDTA、トリエタノールアミン、酒石酸ナトリウム・カリウムなどが採用される。

【0022】めっき用金属としては、例えば、金、銀、白金、ロジウム、ニッケル、コバルト、タングステン、銅、亜鉛、鉄等の各種の金属や、それらの合金を挙げることができるが、通常は、銅が用いられる。

【0023】本発明の製品には、スルーホールを有する基板が包含される。この基板の1つの具体例を図1に示す。図1は、絶縁層としての多孔質フッ素樹脂シート1の両面に銅箔2を貼付けた両面銅張積層板6に、スルーホール4を形成し、そのスルーホールの内壁面に親水性高分子を付着結合させた後、金属めっき処理を施して形成した基板6の断面構成図を示す。この図において、3は親水性高分子／めっき金属共存部、即ち、スルーホールの内壁面を含む内壁表面部に付着結合させた親水性高分子を介してめっき金属が接着した部分を示し、4はス

(7)

11

ルーホールを示し、5はその親水性高分子／めっき金属共存部3の上に形成された金属めっき層を示す。多孔性フッ素樹脂シートに形成されたルーホールの内壁の表面部は、フィブリル（細繊維）やノード（繊維の結節）で構成され、くもの巣状の構造になっている。親水性高分子はこのフィブリルやノードの表面に付着結合してルーホールの内壁表面部を親水化する。この親水化されたルーホール内壁表面部に金属めっき用の予備処理のために、二価のスズイオンを吸着させた後、塩化パラジウムを接触させると、その親水化表面部に金属パラジウム（Pd）が析出して、その表面部は活性化される。この活性化された表面部に化学めっき（無電解めっき）を施すと、活性化されたフィブリルやノードが核となってめっき金属が付着成長し、ルーホール内壁面には円筒状の連続した金属めっき層5が形成され、上下の銅箔層を電気的に導通させるルーホール4が形成される。

【0024】本発明によりルーホール4の内壁面に形成された金属めっき層5は、そのルーホール内壁面に強固に接着したもので、その内壁面からの剥離や、パレ
ルクラックなどの不都合はなく、高品質の信頼性ある基
板を与える。従来の多孔質フッ素樹脂表面をアルカリ金
属でエッチングしてカーボンを露出させ、その上に金属
めっき層を形成したものは、界面の接着力のみであった
ので、充分な接着強度を得ることができなかったが、本
発明のように親水性高分子をルーホール内壁の表面内部
深く侵入させるとともに、めっき金属もその表面内部
深く侵入させることにより、アンカー効果が生じ、接着
強度が大幅に高まる。これにより、ルーホール内壁に
形成された金属めっき層がその内壁面から剥離する不良*

12

*や、金属めっき層が破断するパレクラックなどを防止
でき、基板の信頼性が大幅に向上する。親水性高分子と
しては、テトラフルオロエチレン／ビニアルコール共重
合体の使用が好ましく、このものは、それ自体でも小さ
な比誘電率2.9（6GHz）を有して電気特性に優れ、
これを多孔質フッ素樹脂シートに付着結合させても、そ
の多孔質フッ素樹脂シートの持つすぐれた電気特性（低
比誘電率、低伝送遅延、低クロストーク等）を格別阻害
するようなことはない。ルーホールの内壁内部に侵入
するめっき金属の深さ（めっき金属のルーホール内壁
表面からの侵入距離）は、通常、0.1～100μm、
好ましくは1～10μmの範囲である。多孔質フッ素樹
脂シートに対して親水性高分子を侵入させる距離（表面
からの深さ）は、具体的に用いる親水性高分子を含む処
理液における有機溶剤の種類や水の添加量によって制御
することができ、また、これによって形成される金属め
っき層を有するシートの電気的性状も変化させることが
できる。

【0025】次に、空孔率70%、厚さ260μmの多
孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルム（以下、多孔
質PTFEフィルムと略記する）（ $\epsilon_r=1.25$ 、 $\tan\delta=1.5\times 10^{-4}$ （6GHz））を、テトラフル
オロエチレン／ビニアルコール共重合体（以下、TFE／VA共重合体と略記する）を溶解した親水化用処理
液中に浸漬した後、乾燥させて得られた親水化多孔質P
TFEフィルムの性状（ ϵ_r 及び $\tan\delta$ ）を表1に示
す。

【0026】

【表1】

試料 No	処理液の組成 (wt%)			フィルム性状	
	TFE/VA共重合体	溶剤	水	ϵ_r	$\tan\delta$
1	0.3	89.7	10	1.25	1.5×10^{-4}
2	1.0	89	10	1.26	1.7×10^{-4}
3	1.0	99	—	1.29	8.4×10^{-4}

【0027】前記表1において示した溶剤において、No.1及びNo.2の試料に関する溶剤はメタノールとエタノールとの混合溶剤（混合重量比＝1：1）であり、No.3の試料に関する溶剤はメタノールである。なお、表1に示した ϵ_r は比誘電率を示し、 $\tan\delta$ は誘電正接を示す。これらの特性は6GHzの周波数で測定されたものである。前記各親水化試料に対して常法により無電解銅めっきを施したところ、各試料表面に形成された銅めっき層はいずれも充分な接着強度を有することが確認された。また、銅めっき処理された各試料において、電

気的性状のすぐれた試料の順序は、No.1、No.2及びNo.3の順で、No.1の試料が最も良好な電気的性状を示した。

【0028】最近では、ルーホールを有する基板においては、ルーホールの単位面積当りに形成する数が増す傾向にあり、となり合うルーホール間のショートにより不良が発生することが考えられるので、この点から親水性高分子の侵入深さは100μm以下になるように規定するのが良い。多孔質フッ素樹脂シートを絶縁層として用いるルーホールを有する本発明の基板の製造

(8)

13

は、従来の方法において、その化学めっき処理に先立って、親水性高分子を用いる親水化処理を行うことによって容易に行うことができる。例えば、両面に銅箔を貼付けた多孔質樹脂シートからなる積層基板に対して、内壁面に金属めっき層を形成したスルーホールを形成させるには、その積層基板に穴あけを行ったのち、そのスルーホール内壁面に親水性高分子を含む親水化処理液を含浸させた後乾燥し、次いで常法により、触媒処理、めっきレジスト塗布処理、無電解銅めっき処理を行った後、最後に、レジスト除去処理を行う。また、基板表面に対する金属めっき層のパターンと、スルーホールの壁面に対する金属めっき層を同時に形成する場合には、多孔質フッ素樹脂シートに対して穴あけを行った後、常法によりそのシート両面に所要パターンをフォトマスクを形成し、次いでそのスルーホールの内壁面及びフォトマスクの被覆されていないシートの露出部に親水性高分子を含む親水化処理液を含浸させた後乾燥し、次いで常法により、触媒処理、無電解めっき処理及びフォトマスク除去処理を順次行う。

【0029】本発明のスルーホールを有する基板において、その絶縁層として用いる多孔質フッ素樹脂シートは、セラミックス基板と積層接着させた複合体として用いるのが有利である。セラミックス基板は、寸法安定性にすぐれるとともに、放熱性及び耐電圧性にすぐれるという利点を有するが、その反面、比誘電率が高いという大きな欠点を有している。一方、多孔質フッ素樹脂シートは、比誘電率が低いという利点を有する反面、熱収縮性を有し、寸法安定性の点で不十分であり、また、セラミックス基板に比べて、放熱性及び耐電圧性の点で劣っている。セラミックス基板に多孔質フッ素樹脂シートを積層した複合体は、セラミックス基板によって多孔質フッ素樹脂シートの熱収縮が抑制されているので、そのシートの高温における寸法安定性が向上し、複合体全体としては、寸法安定性にすぐれるとともに、すぐれた放熱性及び耐電圧性を有している。このような複合体からなる基板においては、セラミックス基板上に電源層のみを形成し、信号層をその多孔質フッ素樹脂シート上に形成することによって、寸法安定性、放熱性及び耐電圧性にすぐれるとともに、信号層が比誘電率の低い多孔質フッ素樹脂シート上に形成されていることから、シャープな信号波形を与える電子回路基板を得ることができる。セラミックス基板に信号層を設けるときには、そのセラミックス板の比誘電率が著しく高いことから、シャープな信号波形を得ることができない。セラミックス基板と多孔質フッ素樹脂の積層接着は、接合材として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の熱可塑性のフッ素樹脂；エポキシ、ポリイミド等の熱硬化性樹脂等を用い、加熱下で圧着することにより得ることができる。前記多孔質

14

フッ素樹脂シートとセラミックス基板からなる複合体を絶縁層として用いるスルーホールを有する基板の製造も、前記において、多孔質フッ素樹脂シートのみを絶縁層として含むスルーホール基板の製造に関して示したのと同様にして行うことができる。本発明者らの研究によれば、セラミックス基板に対する金属めっき層の形成も、親水性高分子を介して行うことにより、容易に実施することができる上、その表面に形成された金属めっき層は、その親水性高分子の作用により、強い接着強度を有し、剥離の問題や、バレルクラックの問題を何ら生じることのないことが確認された。

【0030】本発明の製品には、フレキシブル基板が含まれる。その1例を図2に示す。図2は、柔軟（フレキシブル）な樹脂シート10の両面に接合層11を介して多孔質フッ素樹脂シート1を形成し、そのシート1の上に親水性高分子を介して金属めっき層5を形成したフレキシブル基板の断面構成図である。柔軟な樹脂シート10としては、ポリイミド等の熱硬化性樹脂のシートの他、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、ABC、ポリアセタール、TPX、PPS等の熱可塑性樹脂のシートが挙げられる。接合剤層11としては、FEP、ETFE、PEA等のフッ素樹脂又はポリイミド、エポキシ等の接着用樹脂が用いられる。また、多孔質フッ素樹脂シート1の表面に形成される金属めっき層5は、前記で示したように、そのシート表面に親水性高分子を含む親水化処理液を含浸させた後乾燥し、次いで常法により、触媒処理及び化学めっき処理を順次行うことによって形成させることができる。なお、図2に示したフレキシブル基板において、2つの金属めっき層5のうちの1方は、必要に応じて省略することもできる。また、図3に、図2で示したフレキシブル基板の変形例を示す。本発明のフレキシブル基板において、その金属めっき層は、親水性高分子を介し多孔質フッ素樹脂シート表面に形成されていることから、そのシート表面には強固に接着し、またバレルクラック等の問題を生じることはない。

【0031】本発明の製品には、半導体チップキャリア用シートが含まれる。この半導体チップキャリア用シートは、その上に半導体チップ（ICチップ）を実装させるためのものであり、その基本的構造は、前記したフレキシブル基板について示したのと同様に積層構成を有するもので、最上層を形成する多孔質フッ素樹脂シートの表面に親水性高分子を介して金属めっき層からなる回路パターンが形成されている。

【0032】

【発明の効果】本発明の製品は、それに含まれる絶縁層が多孔質フッ素樹脂シートからなり、そしてその表面に形成された金属めっき層又はそのシートに付設したスルーホールの内壁面に形成された金属めっき層は、そのシート表面又はスルーホール内壁面に付着結合させた親水

15

性高分子を介して接着されていることから、そのシート表面又はスルーホール内壁面に対する金属めっき層の接着強度は非常に大きい。従って、本発明の製品では、従来の製品に見られるような温度サイクルによる金属めっき層の剥離の問題や、パレックラック等の問題を何ら生じず、本発明の製品は、品質及び信頼性の非常に向上したものである。

【0033】

【実施例】次に本発明を実施例及び参考例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において多孔質フッ素樹脂シートに関して示す事項について、以下の通り説明する。

【0034】(1) 厚さ

厚さは1/1000mmの精度を有するダイヤル測厚ゲージにて測定した。(2) エタノールあわだち点 (EBP)

サンプルシートの表面にエタノールを広げ、そのサンプルを固定装置に水平におき、EBPを評価した。この場合、空気を底面から吹きつけた。EBPは、空気泡が反対側の表面から連続して出た際の初期圧力(kg/cm²)である。

(3) 空孔率

親水性高分子含浸以前のシート(以下、単に含浸前のシートを言う)の空孔率は材料の密度を測定して得た。シート(ポリテトラフルオロエチレン)の密度は2.2g/cm³である。空孔率は以下の式を用いて算出した。

空孔率 = (2.2 - サンプル密度) ÷ 2.2 × 100
親水性高分子の含浸後のシート(以下、単に含浸シートと言う)の空孔率の計算においては、密度として2.2g/cm³の替りに2.1g/cm³を採用した。

【0035】(4) 流れ時間 流れ時間は、200mlの水を1気圧真空下で35mm厚のサンプルシートを通して通過させるに必要な時間である。サンプルシートを水平に固定し、水を上から注ぐ。次いで下部から吸引する。含浸前のシートの測定の場合には、サンプルシートを先ずエタノールで含浸してシートに親水性を付与する。

(5) 耐久性

含浸処理後のシートの耐久性は、5回の流れ時間試験(1回毎に乾燥)後、又は流れ試験機及び方法を用いて10リットルの水の流通後の親水性で示される。

(6) フッ素及び水酸基含量

フッ素含量及び水酸基含量は計算で求める。

(7) 水透過性 (WP)

WPは次式により求める。

$$WP = 200 \div (\text{流れ時間} - 60 \times (1.75)^{2 \times 3.14})$$

(8) 耐熱性

耐熱性はサンプルシートを枠に固定した後、シートを試

(9)

16

験温度に制御した空気オープン中に所定時間置いた後、親水性を下記に従って測定することにより求める。

(9) ガーレイ値 (GN)

GNは、100cm³の空気が6.45cm³のサンプル面積を12.4cm水圧下で通過するに必要な時間を測定することにより求める。(10) 耐酸、耐アルカリ及び耐溶剤性サンプルシートを所定時間液中に浸漬する。乾燥後親水性を下記に従って測定する。

(11) 親水性

初期親水性は高さ5cmのところから水滴をサンプルシート表面に落とし、水滴が吸収されるまでにかかる時間を測定することにより求める。親水性は次のように評価する。

A: 1秒以内に吸収

B: 自然に吸収

C: 加圧してのみ吸収

D: 吸収されないが接触角は減少

E: 吸収されない。即ち、水を撥ねる。このE評価は多孔質フッ素樹脂シートに特有である。

【0036】参考例1

テトラフルオロエチレン/ビニルアルコール共重合体(テトラフルオロエチレン/ビニルアルコール共重合体のケン化合物;ケン化度100%;フッ素含量27重量%;水酸基含量14.5ミリモル/g)を1リットルのメタノールに溶かし、0.2重量%メタノール溶液を調製した。厚さ40μm、空孔率80%の多孔質フッ素樹脂シートを上記メタノール溶液中に浸漬して含浸した後、枠に固定し、50℃で5分間乾燥した。同様な工程を5回繰返し、親水性がA評価で、流れ時間が6.0秒の親水性多孔質シートを得た。このものの厚さは30μmで、空孔率は70%、細孔直径は0.2μm、WPは20cm³/cm²・分であった。耐熱温度120℃において、この良好な親水性は24時間後も維持されていたが、135℃においては親水性は失われた。

【0037】また、このシートを水中に浸漬したところ、水中への物質の溶解は起らなかった(コポリマーの溶出なし)。沸騰水中に浸漬した場合も変化は見られなかった。上記のシートは、12規定塩酸(室温)や1規定塩酸(80℃)などの酸に対し高い耐酸性を示し、また、5規定水酸化ナトリウム(室温)や1規定水酸化ナトリウム(80℃)などのアルカリに対しても高い耐アルカリ性を示した。

【0038】参考例2

テトラフルオロエチレン/酢酸ビニルコポリマーをメチルエチルケトンに溶かし、0.3重量%溶液を調製した。厚さ40μm、空孔率80%の多孔質ポリテトラフルオロエチレンシートを上記溶液で含浸した後枠に固定し、60℃で5分間乾燥した。同様な工程を5回繰返した。得られたシートをナトリウムメトキシド含有エタノール中に浸漬して30分加熱処理してケン化を行ったケン化処

50

(10)

17

理した親水性シートを水洗した。このシートは参考例1のフィルムと同様な特性を示した。

【0039】参考比較例1

厚さ40 μ m、空孔率80%の多孔性延伸ポリテトラフルロエチレンシートを界面活性剤としての5重量%のイソプロパノール(3M社製 FC-93)で20分間含浸し、次いで室温で乾燥して親水性シートを得た。このシートの安定性は悪く、このシートに200mlの水を5回通しただけで親水性は失われた。

【0040】参考例3

厚さ48 μ m、GN6.1秒、EBP1.15kg/cm²、空孔率76%、流れ時間36秒の多孔質ポリテトラフルロエチレンシートを、参考例1で用いた共重合体の1%メタノール溶液中に30秒間浸漬し、取り出してから枠に固定した後、室温で1時間乾燥した。得られたシートの物性は次の通りであった。シートのコポリマー含量:0.75kg/m²、膜厚:39 μ m、GN:10.4秒、EBP:1.2kg/cm²、空孔率:71%

(耐熱性)

含浸シートを次下の温度、時間で加熱処理した後、親水性試験を行ったところ、次の結果を得た。

温度	時間	親水性試験結果
100℃	30時間	A
120℃	5時間	B(60秒後に吸収)
120℃	24時間	B(60秒後に吸収)
120℃	48時間	B(120秒後に吸収)
120℃	2時間	C又はD
150℃	24時間	D
200℃	1時間	D

【0044】

30

(耐酸化性)

含浸シートを以下に示す酸化条件下に以下に示す時間浸漬した後、親水性試験を行ったところ、次の結果を得た。

酸化剤	温度	時間	親水性試験結果
1N塩酸	80℃	2時間	A
3N硝酸	室温	350時間	A
12N硝酸	室温	1時間	A

【0045】(耐アルカリ性)

含浸シートを以下に示すアルカリ性条件下で以下に示す※

アルカリ	温度	時間	親水性試験結果
1N水酸化ナトリウム	80℃	1時間	A
1N水酸化ナトリウム	80℃	5時間	D
6N水酸化ナトリウム	室温	36時間	A

【0046】(耐有機溶剤性)

含浸シートを以下に示す溶剤を通じた後、親水性試験を★

溶剤	流通量	親水性試験結果
メタノール	300ml	A
エタノール	2000ml	A
アセトン	5000ml	A

【0047】メタノールは、コポリマーの良好な溶剤で

*%、流れ時間:56秒、WP速さ:20cm³/m²・分。

【0041】(耐久性試験)

含浸シートに200mlの水を5回通じ(1回毎に乾燥)るか(方法1)、又は10lの水を連続して通じた(方法2)後、親水性試験を行った。結果は次の通りである。

耐久性試験条件	親水性試験結果
方法1	A
方法2	A

【0042】含浸シートを5回流れ時間試験に供した。尚、各試験毎に乾燥を行った。次いで、このシートについて親水性試験を行ったところ、Aの評価が得られた。また、別の含浸サンプルシートについて、流れ時間試験機及び試験法を用いて、10リットルの水を連続して通じた。このシートの親水性試験結果はAであった。

【0043】

※時間浸漬した後、親水性試験を行ったところ、以下の結果を得た。

★行ったところ、次の結果を得た。

あるにも拘らず、300mlのメタノール流通後の親水

(11)

19

性はAであった。なお、エタノール及びアセトンは上記コポリマーの良好な溶剤ではない。

【0048】実施例1

ポリテトラフルオロエチレン延伸多孔質体（以下、PTFE多孔質体という）の両面に銅箔を貼付けて両面銅張積層板を作成した。このPTFE多孔質体の厚さ260μmで、その空孔率は70%、その細孔直径は0.2μmであった。前記で得た積層板に、ドリルにより直径0.4mmの穴（スルーホール）をあけ、これをテトラフルオロエチレン/ビニルアルコール共重合体を1wt% 10 含むメタノール溶液に浸漬してスルーホール内壁のPTFE多孔質体にその溶液を含浸させて親水化処理を行った。積層板を乾燥させた後、2wt%、SnCl₂溶液及び0.1wt% PdCl₂溶液に順次浸漬して、触媒（Pd）をスルーホール内壁の表面部（親水化部）の中に形成した。次に、このようにして処理した積層板の両面に、そのスルーホールの口縁部を除いてめっきレジストを塗布した後、CuSO₄・5H₂O：0.4wt%、ロシエル塩：1.4wt%、NaOH：0.6wt%、ホルムアルデヒド：4wt%を含むCu無電解めっき浴 20 に室温で2時間浸漬して、スルーホール内壁の親水化部にCuを析出させるとともに、さらにこのCu上にCuを析出成長させてスルーホール内壁面にCuめっき層を形成した。次に積層板両面のレジストを銅箔面から除去し、さらに銅箔表面に付いているSn及びPdをクイックエッチングして、図1に示す構造の多孔質PTFE両面銅張積層基板を得た。

【0049】実施例2

ガラス布を補強材として含むエポキシ樹脂板の両面に銅箔を積層した構造の積層板Aの3枚と、PTFE多孔質体 30 にエポキシ樹脂をコーティングして形成したプリプレグBの2枚を、その積層構成がA/B/A/B/Aの順序になるように交互に積層し、熱圧着して、6つの銅箔層を有する多層回路基板を得た。次に、この基板に対して、実施例1と同様にして、内壁面に銅めっき層を有するスルーホールを付設した。この基板のスルーホール内壁面に形成された銅めっき層の接着力は大きく、温度サイクルによるめっき剥がれ及びパレルクラックの発生率は、スルーホール内壁面にアルカリ金属処理を施してカーボンを露出させ、その上に銅めっき層を形成した従来品に比べて、大幅に低減した。前記のようにして、総厚：5.0mm、縦：500mm、横：500mm、銅めっき層を内壁面に有する直径0.4mmのスルーホール数：1000個の多層回路基板を作製した。このものは、前記従来品に比べ、高品質で、信頼性の著しく向上したものであった。

【0050】実施例3

20

両面に形成した導電体層（銅箔層）を含めて10個の導電体層を有するセラミックス多層板（厚さ：0.8mm）の最上層表面に、PTFE多孔質体（空孔率：70%、厚さ100μm）を積層接着させて複合セラミックス基板を作製した。この基板に対し、穴あけを行った後、所要の回路パターンを与えるフォトリソをそのPTFE多孔質体の表面に形成し、次に親水性高分子を含む親水化処理液に浸漬した後乾燥し、次いで、常法により、触媒処理、無電解銅めっき処理、フォトリソ除去処理を行って、スルーホールの内壁面に金属めっき層を有し、かつPTFE多孔質体表面に所要の回路パターンを有する総厚：約0.9mmの回路基板を得た。この回路基板において、そのPTFE多孔質体表面に形成された回路パターンは信号層を形成する。この信号層は比誘電率1.25、誘電正接 2.5×10^{-4} （10GHz）のPTFE多孔質体上に形成されていることから、セラミックスのみからなる基板に比して、信号の伝送遅延・波形のなまり及びクロストークが著しく低減されたものである。

【0051】実施例4

厚さ50μmのポリイミドフィルムの両面に、熱可塑性フッ素樹脂フィルムを介して厚さ80μmのPTFE多孔質体を積層し、熱圧着した。この基板に対して、実施例3で示したのと同様の処理を施して、スルーホール内壁面に金属めっき層を有し、両面に所要の回路パターンを有するフレキシブル基板を得た。この基板に対し、JPCA-SSF-1による耐屈曲性試験（R=4.8mm、120回/min）を行った結果、100万回の信頼性を確認した。

【0052】実施例5

PTFE多孔質体、両面に銅箔を貼付けたPTFE多孔質体、PTFE多孔質体及びポリイミドフィルムをその順に積層接着させた。次に、このフレキシブルなシート状物を実施例4と同様にして処理して、最上層のPTFE多孔質体表面に金属めっき層からなる回路パターンを有し、スルーホール内壁に金属めっき層を有し、ポリイミドフィルムの外面に金属めっき層からなる外部端子用のパターン有し、両側縁部にスプロケット孔を有する、半導体チップ（ICチップ）キャリア用のフレキシブルシートを得た。

【図面の簡単な説明】

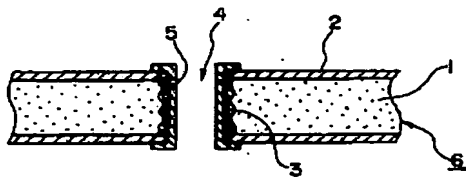
【図1】本発明のスルーホールを有する基板の断面構成図である。

【図2】本発明のフレキシブル基板の断面構成図である。

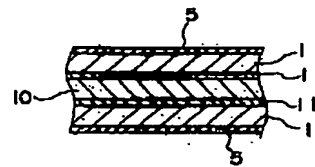
【図3】本発明のフレキシブル基板の変形例の断面構成図である。

(12)

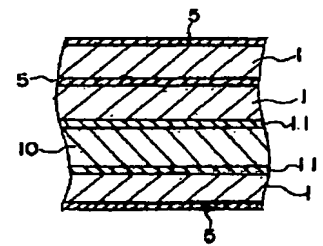
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 0 5 K 1/03

3/18

3/42

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7011-4E

D 7011-4E

E 6736-4E

A 6736-4E